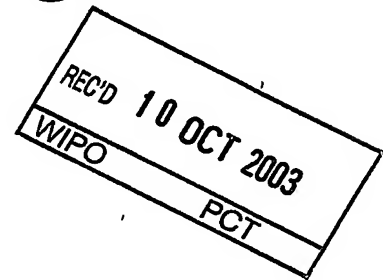


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/527511

EP 03 / 09823



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 42 415.2

Anmeldetag: 12. September 2002

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, München/DE

Bezeichnung: Organopolysiloxane und deren Einsatz in bei Raumtemperatur vernetzbaren Massen

IPC: C 08 G, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

Organopolysiloxane und deren Einsatz in bei Raumtemperatur vernetzbaren Massen

Die Erfindung betrifft stickstoffhaltige Reste aufweisende Organopolysiloxane, deren Herstellung sowie deren Einsatz in bei
5 Raumtemperatur vernetzbaren Massen, insbesondere solchen, die unter Abspaltung von Alkoholen vernetzen.

Polymere auf Siloxanbasis für RTV-Massen sind allgemein bekannt, wie alkoxysilylalkylenendständige (siehe z.B. US-A 6,
10 037,434) oder alkoxysilylendständige (siehe z.B. EP-A 1 006 146). Aus ökonomischen und technischen Gründen steht für die Produktion von RTV-Kautschuken nur eine begrenzte Palette von Polymerviskositäten zur Verfügung. Für niedermodule Dicht-
15 stoffe sind jedoch höherviskose Polymere gefragt, die bevorzugt im Zuge der Herstellung von RTV-Massen aus Standardpolymeren erzeugt werden sollten.

Zur Erhöhung der Viskosität der Polysiloxane und damit der Erniedrigung des Spannungswerts daraus hergestellter RTV-
20 Kautschuke können längere Polymere aus kürzeren durch Kettenverlängerung hergestellt werden. Bekannt ist, dass dazu difunktionelle Silane oder Siloxane verwendet werden können, die eine ausreichend hohe Reaktivität besitzen sollten. So werden in US-A 5,110,967 Si-N heterocyclische Silane beschrieben, die
25 jedoch bedingen, dass bei der Formulierung von RTV-Massen spezielle Vernetzer nötig sind. Verbindungen wie Bisacetamidossilane (siehe z.B. US-A 5,290,826), Bisacetoxysilane (siehe z.B. US-A 842,586) oder Bisaminossilane (siehe z.B. EP-A 74 001) setzen bei der Vulkanisation gesundheitlich bedenkliche bzw.
30 korrosive Spaltprodukte frei. Bisacetoxysilane benötigen zudem den Zusatz aminischer Verbindungen (siehe z.B. US-A 842,586). Bevorzugt ist deshalb sehr häufig Alkohol als Spaltprodukt, wobei für eine schnelle Reaktion mit silanolendständigen

Siloxanen die in US-A 5,300,612 und US-A 5,470,934 beschriebenen Dialkoxysilane bzw. -siloxane im allgemeinen ungeeignet sind. Werden Aminomethyldialkoxymethylsilane benutzt findet zwar eine schnelle Reaktion mit Polysiloxanen statt, aber das resultierende Polymer wird bei der Verwendung in RTV-Massen in der Gegenwart von immer vorhandenen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Stoffen, wie etwa Alkohol, auch wieder abgebaut. Derart geschädigte RTV-Massen vulkanisieren meist nicht mehr.

10 Gegenstand der Erfindung sind Organopolysiloxane enthaltend mindestens eine Einheit der Formel



mindestens eine Einheit der Formel



15 sowie mindestens eine Einheit der Formel



wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

20 R' , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 und R^9 jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und eine für R angegebene Bedeutung haben,

R^1 und R^{10} jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoffatom bedeuten oder eine für R

25 angegebene Bedeutung haben,

R^2 einen Rest $-C(=O)-NH-R^3$ oder einen Rest $-C(=O)(OR^4)$ bedeutet,

R^5 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen Rest $-(R'^2Si-R^6-)_ySi(OX)_aR^7_{3-a}$ bedeutet,

X die Bedeutung von $-C(=O)-R^8$, $-N=CR^9_2$ oder eine für Rest R an-

30 gegebene Bedeutung hat,

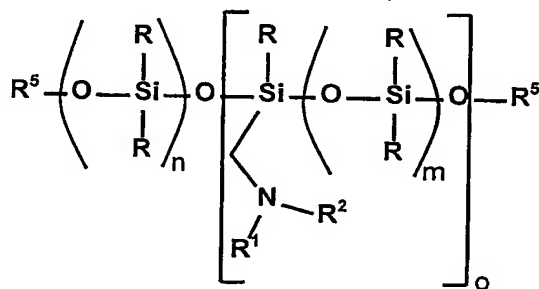
R^6 gleich oder verschieden sein kann und einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

a gleich 1, 2 oder 3 ist und

y 0 oder 1 ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen von dem Begriff Organopolysiloxane sowohl polymere, oligomere wie auch dimere Siloxane mitumfasst werden, bei denen ein Teil der Siliciumatome
5 auch durch andere Gruppen als Sauerstoff, wie etwa über -N- oder -C-, miteinander verbunden sein können.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Organopolysiloxanen um solche der Formel (IV)
10



wobei

R, R¹, R² und R⁵ die oben dafür angegebenen Bedeutungen haben,

15 $o \geq 1$ ist,

$m \geq 1$ ist und

$n \geq 1$ ist,

mit der Maßgabe, dass

die einzelnen Einheiten beliebig im Molekül verteilt sein können.
20

Die Werte für m, n und o sind so gewählt, dass die Viskosität der erfindungsgemäßen Organopolysiloxane der Formel (IV) bevorzugt zwischen 5 000 und 1 000 000 mPa·s, besonders bevorzugt
25 zwischen 20 000 und 500 000 mPa·s, insbesondere zwischen 50 000 und 200 000 mPa·s, liegt, jeweils bezogen auf 20°C.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Organopolysiloxanen um solche der Formel (I) mit einem Verhältnis von n:o von bevorzugt ≥ 1 , besonders bevorzugt ≥ 50 , insbesondere ≥ 100 .

5

Bevorzugt handelt es sich bei den Resten R, R', R³, R⁴, R⁷, R⁸ und R⁹ jeweils unabhängig voneinander um einwertige, gegebenenfalls mit Heteroatomen wie Stickstoffatom, Halogenenatom und Sauerstoffatom substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

10

Beispiele für Reste R, R', R³, R⁴, R⁷, R⁸ und R⁹ sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, und Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest; Arylreste, wie der Phenylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

20

25

30

Beispiele für substituierte Reste R, R', R³, R⁴, R⁷, R⁸ und R⁹ sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-isopropylrest, der Heptafluoriso-propylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, sowie alle für R, R', R³, R⁴, R⁷, R⁸ und R⁹ oben genannten Reste, die mit Mercaptogruppen, epoxyfunktionellen Gruppen, Carboxygruppen, Ketogruppen, Enamingruppen, Aminogrup-

pen, Aminoethylaminogruppen, iso-Cyanatogruppen, Aryloxygruppen, Acryloxygruppen, Methacryloxygruppen, Hydroxygruppen und Halogengruppen substituiert sein können.

- 5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

- 10 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R' um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

- 15 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R³ um gegebenenfalls mit zweiwertigen Resten der Formel -NH-C(=O)- substituierte Alkyl- oder Arylreste, insbesondere um Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

- 20 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R⁴ um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- und den Ethylrest.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R⁷ um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R⁸ um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

- 30 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R⁹ um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- oder Ethylrest.

- 35 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R¹⁰ um Wasserstoffatom.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^1 um einen für R oben angegebenen Rest, besonders bevorzugt um Alkyl- oder Aralkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Cyclohexyl-, Methyl- oder Ethylrest.

5

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um den Rest $-C(=O)-NH-R^3$ mit R^3 gleich der obengenannten Bedeutung, besonders bevorzugt um Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

10 Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^6 um zweiwertige, gegebenenfalls mit Heteroatomen wie Stickstoffatom, Halogenatom und Sauerstoffatom substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

15 Beispiele für zweiwertige Reste R^6 sind Alkylenreste, wie der Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, tert.-Butylen-, n-Pentylen-, iso-Pentylen-, neo-Pentylen-, tert.-Pentylenrest, Hexylenreste, wie der n-Hexylenrest, Heptylenreste, wie der n-Heptylenrest, Octylenreste, wie
20 der n-Octylenrest und iso-Octylenreste, wie der 2,2,4-Trime-thylpentylenrest, Nonylenreste, wie der n-Nonylenrest, Decylenreste, wie der n-Decylenrest, Dodecylenreste, wie der n-Dodecylenrest; Alkenylenreste, wie der Vinyl- und der Allylenrest; Cycloalkylenreste, wie Cyclopentylen-, Cyclohexylen-, Cyclohep-
25 tylenreste und Methylcyclohexylenreste; Arylenreste, wie der Phenyl- und der Naphthylenrest; Alkarylenreste, wie o-, m-, p-Tolylenreste, Xylylenreste und Ethylphenylenreste; Aralkylenreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylenrest.

30

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^6 um Ethylen- oder Propylenreste, insbesondere um den Ethylenrest.

Bevorzugt ist y gleich 0.

Bevorzugt hat a den Wert 2.

Bevorzugt hat X eine für Rest R angegebene Bedeutung sowie
5 $-N=CR^9$, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^5 um Alkoxysilylgruppen und Wasserstoffatom, insbesondere um Alkoxysilylreste.

10

Beispiele für die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane sind

$HO-(Me_2SiO)_{500}-SiMe[CH_2-NCy-(C=O)NHCy]-(OSiMe_2)_{500}-OH$,
 $(MeO)_2MeSi-O-(Me_2SiO)_{650}-SiMe[CH_2-NCy-(C=O)NHCy]-(OSiMe_2)_{650}-O-SiMe(OMe)_2$,

15 $HO-(Me_2SiO)_{500}-\{SiMe[CH_2-NCy-(C=O)NHCy]-(OSiMe_2)_{500}-O\}_3H$ und
 $(MeO)_2MeSi-O-(Me_2SiO)_{1000}-\{SiMe[CH_2-NCy-(C=O)NHCy]-(OSiMe_2)_{1000}-O\}_2-SiMe(OMe)_2$, wobei Cy für Cyclohexyl- und Me für Methylrest steht.

20 Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane haben den Vorteil, dass sie eine hohe Stabilität hinsichtlich des Abbaus während der Lagerung aufweisen.

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane den
25 Vorteil, dass sie universell in kondensationsvernetzenden Massen eingesetzt werden können, ohne dass ein Polymerabbau und damit Vulkanisationsstörungen auftreten.

Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane können nach beliebigen,
30 in der siliciumorganischen Chemie bekannten Verfahren hergestellt werden.

Nach einer bevorzugten Verfahrensweise werden in einem
ersten Schritt

mit Hydroxygruppen terminierte Organopolysiloxane mit Silanen der Formel



5

und/oder deren Teilhydrolysaten, wobei R und R^1 eine der oben genannten Bedeutungen haben und R^{11} gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat, umgesetzt und in einem

10 zweiten Schritt

die Aminogruppen des in der ersten Stufe erhaltenen Umsetzungsproduktes mit Verbindungen, ausgewählt aus Isocyanaten, reaktiven Isocyanatderivaten und reaktiven Carbonsäurederivaten, wie z.B. Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurechloriden, zu Harnstoffgruppen oder Carbamatgruppen umgewandelt.

15

Falls eine weitere Verzweigung der erfindungsgemäßen Organopolysiloxane erwünscht wird, können im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens z.B. auch oligo-funktionelle Isocyanate verwendet werden, so dass mehrere Siloxanpolymere, z.B. des Typs der Formel (I) über Rest R^3 verknüpft sind.

20

Nach einer besonders bevorzugten Verfahrensweise werden in einem

25 ersten Schritt

mit Hydroxygruppen terminierte Organopolysiloxane mit Silanen der Formel



30

und/oder deren Teilhydrolysaten, wobei R und R^1 eine der oben genannten Bedeutungen haben und R^{11} gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,

umgesetzt und in einem
zweiten Schritt

die Aminogruppen des in der ersten Stufe erhaltenen Umsetzungs-
produktes mit Isocyanaten zu Harnstoffgruppen umgewandelt.

5

Falls erwünscht, können abschließend die erfindungsgemäß herge-
stellten Organopolysiloxane in einem dritten Schritt mit Orga-
nosiliciumverbindungen, wie z.B. Silanen der Formel $\text{Si}(\text{OX})_a \cdot \text{R}^{7-}_{4-a}$
(VI), nach üblichen Methoden, die dem Fachmann in der Silo-
xanchemie bekannt sind, endblockiert werden, wobei X und R^7 die
oben angegebenen Bedeutungen haben und a' 2, 3 oder 4 ist.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Ver-
fahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Organopolysiloxa-
ne, dadurch gekennzeichnet, dass

15

in einem ersten Schritt

mit Hydroxygruppen terminierte Organopolysiloxane mit Silanen
der Formel



und/oder deren Teilhydrolysaten, wobei R und R^1 eine der oben
genannten Bedeutungen haben und R^{11} gleich oder verschieden sein
kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,

25 umgesetzt werden,

in einem zweiten Schritt

die Aminogruppen des in der ersten Stufe erhaltenen Umsetzungs-
produktes mit Verbindungen, ausgewählt aus Isocyanaten, reakti-
ven Isocyanatderivaten und reaktiven Carbonsäurederivaten, zu
Harnstoffgruppen oder Carbamatgruppen umgewandelt werden und
gegebenenfalls in einem dritten Schritt

30

die im zweiten Schritt erhaltenen Organopolysiloxane mit Sila-
nen der Formel $\text{Si}(\text{OX})_a \cdot \text{R}^{7-}_{4-a}$ (VI) endblockiert werden, wobei X

und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben und a' 2, 3 oder 4 ist.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Silane der Formel (V) sind $CyHN-CH_2-Si(CH_3)(OCH_2CH_3)_2$, $C_6H_5-CH_2-HN-CH_2-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ und $(H_3C-CH_2)HN-CH_2-Si(CH_3)(OCH_2CH_3)_2$, wobei Cy Cyclohexylrest bedeutet.

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Silane der Formel (V) in Mengen eingesetzt, dass das molare Verhältnis $Si-OH/OR^{11}$ bevorzugt größer oder gleich 1 ist.

Beispiele für Isocyanate, die im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, sind Cyclohexylisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat.

Beispiele für reaktive Isocyanatderivate, die im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, sind die Reaktionsprodukte der o.g. Isocyanate mit Phenol oder Caprolactam.

Beispiele für Carbonsäurederivate, die im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, sind Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid.

Falls im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens Isocyanate eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt um molare Mengen von 100 bis 120 %, bezogen auf die eingesetzten Silane der Formel (V).

Falls im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens Carbonsäurederivate eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt

um Mengen von 100 -130 %, bezogen auf die eingesetzten Silane der Formel (V).

Falls der dritte Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird, werden Silane der Formel (VI) bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf die eingesetzten hydroxyterminierten Polysiloxane, verwendet.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von bevorzugt 5 bis 100°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur, also etwa 20°C, und einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa, durchgeführt.

Die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens können separat oder als sog. Eintopfreaktion in einem Reaktionsgefäß durchgeführt werden.

Während der erfindungsgemäßen Umsetzung entsteht R^{11} -OH, der in der Reaktionsmasse verbleiben oder nach bekannten Methoden entfernt werden kann, wobei R^{11} die obengenannte Bedeutung hat.

Insgesamt ergibt sich somit ein Produktionsprozess, der ausschließlich schnelle Reaktionen umfaßt, so dass das erfindungsgemäße Verfahren sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es schnell und einfach in der Durchführung ist, wobei leicht verfügbare Rohstoffe als Edukte eingesetzt werden.

5 Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass es als Eintopfreaktion (oder sukzessive Reaktion im Falle der kontinuierlichen Produktion) geführt werden kann, da keinerlei Deaktivierung irgendwelcher Zusätze oder eine Aufbereitung des hergestellten Organopolysiloxans nach einem der Teil-
10 schritte nötig ist.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die hergestellten Organopolysiloxane direkt weiterverwendet werden können, z.B. bei der Herstellung von RTV-Massen.

15 Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Organopolysiloxane können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher Organopolysiloxane eingesetzt wurden. Insbesondere eignen sich zur Herstellung von bei Raumtemperatur ver-
20 netzbaren Massen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind durch Kondensationsreaktion vernetzbare Massen, dadurch gekennzeichnet, dass sie erfindungsgemäße bzw. erfindungsgemäß hergestell-
25 te Organopolysiloxane enthalten.

Die erfindungsgemäßen Massen können neben den erfindungsgemäßen Organopolysiloxanen alle Komponenten enthalten, die auch bisher zur Herstellung von bei Raumtemperatur vernetzbaren Organopoly-
30 siloxanmassen, sog. RTV-Massen, eingesetzt wurden. Bei den hydrolysierbaren Gruppen, welche die eingesetzten, an der Vernetzungsreaktion beteiligten Organosiliciumverbindungen aufweisen können, kann es sich um beliebige Gruppen handeln, wie Acet-

oxy-, Oximato- und Organyloxygruppen, wie Ethoxyreste, Alkoxyethoxyreste und Methoxyreste, wobei es sich bevorzugt um einkomponentige durch Organyloxygruppen bei Raumtemperatur vernetzbare Massen handelt.

5

Beispiele für Komponenten, die bei der Bereitung der erfindungsgemäßen RTV-Massen verwendet werden können, sind Kondensationskatalysatoren, verstärkende Füllstoffe, nichtverstärkende Füllstoffe, Pigmente, lösliche Farbstoffe, Riechstoffe, Weichmacher, wie bei Raumtemperatur flüssige, durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Dimethylpolysiloxane oder Phosphorsäureester, Fungicide, harzartige Organopolysiloxane, einschließlich solcher aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ - und $\text{SiO}_{4/2}$ -Einheiten, rein organische Harze, wie Homo- oder Mischpolymerisate des Acrylnitrils, Styrols, Vinylchlorids oder Propylens, wobei solche rein organischen Harze, insbesondere Mischpolymerisate aus Styrol und n-Butylacrylat, bereits in Gegenwart von in den endständigen Einheiten je eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisendem Diorganopolysiloxan durch Polymerisation der genannten Monomeren mittels freier Radikale erzeugt worden sein können, Korrosionsinhibitoren, Polyglykole, die verestert und/oder verethert sein können, Oxidationsinhibitoren, Hitzestabilisatoren, Lösungsmittel, Mittel zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften, wie leitfähiger Ruß, flammabweisend machende Mittel, Lichtschutzmittel und Mittel zur Verlängerung der Hautbildungszeit, wie Silane mit SiC-gebundenen Mercaptoalkylresten, sowie zellenerzeugende Mittel, z.B. Azodicarbonamid. Desgleichen können Haftvermittler, vorzugsweise amino-alkylfunktionelle Silane wie γ -Aminopropyltriethoxysilan, zugegeben werden.

30

Zur Bereitung der erfindungsgemäßen Massen werden vorzugsweise Kondensationskatalysatoren eingesetzt. Dabei kann es sich um beliebige Kondensationskatalysatoren handeln, die auch bisher

in unter Ausschluss von Wasser lagerfähigen, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzenden Massen hergestellt worden sind, vorliegen konnten.

- 5 Beispiele für solche Kondensationskatalysatoren sind organische Verbindungen von Zinn, Zink, Zirkonium, Titan und Aluminium. Bevorzugt unter diesen Kondensationskatalysatoren sind Butyltitanate und organische Zinnverbindungen, wie Di-n-butylzinndiacetat, Di-n-butylzinndilaurat und Umsetzungsprodukte von je
- 10 Molekül mindestens zwei über Sauerstoff an Silicium gebundene, gegebenenfalls durch eine Alkoxygruppe substituierte, einwertige Kohlenwasserstoffreste als hydrolysierbare Gruppen aufweisendem Silan oder dessen Oligomer mit Diorganozinndiacylat, wobei in diesen Umsetzungsprodukten alle Valenzen der Zinnatome
- 15 durch Sauerstoffatome der Gruppierung $\equiv\text{SiOSn}\equiv$ bzw. durch SnC- gebundene, einwertige organische Reste abgesättigt sind.

- Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen RTV-Massen Füllstoffe. Beispiele für Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50
- 20 m^2/g , wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver wie Aluminium-, Titan-, Eisen- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas-
- 25 und Kunststoffpulver, wie Polyacrylnitrilpulver; verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als 50 m^2/g wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Ruß wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe
- 30 wie Asbest sowie Kunststofffasern.

Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen

oder mit Stearinsäure oder durch Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Bei alleiniger Verwendung von verstärkender Kieselsäure als Füllstoff können transparente RTV-Massen hergestellt werden.

5

Bei den zur Bereitung der erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Komponenten kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

10

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen um solche, die

- (A) erfindungsgemäße Organopolysiloxane,
 - (B) Vernetzer mit mindestens drei Organyloxyresten,
 - 15 (C) Kondensationskatalysatoren und
 - (D) Füllstoff
- enthalten.

20

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen um solche, die

- (A) erfindungsgemäße Organopolysiloxane,
 - (B) 0,01 bis 5 Gewichtsteile, bezogen auf (A), Silane mit mindestens drei Alkoxyresten und/oder deren Teilhydrolysate,
 - (C) 0,01 bis 3 Gewichtsteile, bezogen auf (A), Kondensations-
 - 25 katalysatoren und
 - (D) 0,5 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf (A), Füllstoff
- enthalten.

30

Die erfindungsgemäßen Massen können auf beliebige und bisher bekannte Art und Weise hergestellt werden, wie z.B. durch einfaches Vermischen der einzelnen Komponenten, wobei als Komponente (A) eingesetztes erfindungsgemäßes Siloxan in situ hergestellt werden kann.

Für die Vernetzung der erfindungsgemäßen RTV-Massen reicht der übliche Wassergehalt der Luft aus. Die Vernetzung kann, falls erwünscht, auch bei höheren oder niedrigeren Temperaturen als
5 Raumtemperatur, z.B. bei -5 bis 10°C oder bei 30 bis 50°C , durchgeführt werden. Die Vernetzung wird bevorzugt bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre durchgeführt, also etwa 900 bis 1100 hPa.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper, hergestellt durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen.

Die erfindungsgemäßen Massen können für alle Zwecke eingesetzt
15 werden, für die auch bisher durch Kondensationsreaktion bei Raumtemperatur vernetzbare Massen eingesetzt worden sind. Sie eignen sich somit ausgezeichnet beispielsweise als Abdichtungsmassen für Fugen, einschließlich senkrecht verlaufender Fugen, und ähnlichen Leerräumen, z.B. von Gebäuden, Land-, Wasser- und
20 Luftfahrzeugen, oder als Klebstoffe oder Verkittungsmassen, z.B. im Fensterbau oder bei der Herstellung von Vitrinen, sowie zur Herstellung von Schutzüberzügen oder von gummielastischen Formkörpern sowie für die Isolierung von elektrischen oder elektronischen Vorrichtungen. Insbesondere geeignet sind die er-
25 findungsgemäßen RTV-Massen als niedermodulige Abdichtungsmassen für Fugen mit möglicher hoher Bewegungsaufnahme.

In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen mit Prozentsätzen, falls nicht anders ange-
30 geben, auf das Gewicht. Des Weiteren beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 20°C . Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und Raumtem-

peratur, also bei etwa 20°C, bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

5 Im Folgenden soll Cy für Cyclohexylrest stehen.

Beispiel 1

500 Gewichtsteile eines silanolendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 1000 mPa's, 500 Gewichtsteile eines trimethylsilylendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa's werden mit 4 Gewichtsteilen eines Silans der Formel $\text{CyHN-CH}_2\text{-Si(CH}_3\text{)(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$ in einem Planetenmischer vermischt und die Viskosität η^1 bestimmt und in Tabelle 1
15 wiedergegeben. Diese Polymermischung wird mit 2 Gewichtsteilen Cyclohexylisocyanat versetzt, und nach 5 Minuten werden 30 Gewichtsteile Methyltrimethoxysilan und 0,15 Gewichtsteile Zinkacetylacetonat zur Katalyse zugegeben. Der Verlauf der Viskosität wird gemessen und in Tabelle 1 wiedergegeben.

20

Vergleichsbeispiel 1

500 Gewichtsteile eines silanolendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 1000 mPa's, 500 Gewichtsteile eines trimethylsilylendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa's werden mit 4 Gewichtsteilen eines Silans der Formel $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-Si(CH}_3\text{)(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$ in einem Planetenmischer vermischt und die Viskosität η^1 bestimmt und in Tabelle 1
25 wiedergegeben. Danach werden 30 Gewichtsteile Methyltrimethoxysilan und 0,15 Gewichtsteile Zinkacetylacetonat zur Katalyse zugegeben. Der Verlauf der Viskosität wird gemessen
30 und in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Viskosität in mPa·s

| | Beispiel 1 | Vergleichsbeispiel 1 |
|-----------------------|------------|----------------------|
| η^1 | 1312 | 560 |
| η nach 2 Stunden | 992 | 480 |
| η nach 2 Tagen | 960 | 200 |
| η nach 3 Tagen | 864 | 170 |

Beispiel 2

5 In einem Planetenmischer werden 500 Gewichtsteile eines silanolendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 80000 mPa·s, 300 Gewichtsteile eines trimethylsilylendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa·s mit 0,1 Gewichtsteilen eines Silans der Formel $\text{CyHN-CH}_2\text{-Si(CH}_3\text{)(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$ 10 vermischt und 5 Minuten gerührt. Diese Polymermischung wird mit 0,07 Gewichtsteilen Cyclohexylisocyanat versetzt, und nach 5 Minuten werden 30 Gewichtsteile Methyltrimethoxysilan und 0,15 Gewichtsteile Zinkacetylacetonat zur Katalyse zugegeben. Sobald der Silanolgehalt <30 ppm beträgt, wird mit 1,2 Gewichtsteilen 15 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 8,5 Gewichtsteilen einer pyrogenen Kieselsäure (BET 150 m²/g) und 0,3 Gewichtsteilen eines Zinnkatalysators, der hergestellt wird durch Umsetzung von Di-n-butylzinndiacetat und Tetraethoxysilan, eine standfeste RTV-Zubereitung compoundingiert. Die so erhaltene Masse wird in einer 20 Dicke von 2 mm auf einer PE-Folie aufgetragen und bei 23°C/50 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Hautbildungszeit beträgt 15 Minuten; die Masse härtet innerhalb von 24 Stunden durch und ergibt ein elastisches Vulkanisat .

25 Vergleichsbeispiel 2

In einem Planetenmischer werden 500 Gewichtsteile eines silanolendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von

80000 mPa's, 300 Gewichtsteile eines trimethylsilylendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa's mit 0,1 Gewichtsteilen eines Silans der Formel $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ vermischt und 5 Minuten gerührt. Dann werden

5 30 Gewichtsteile Methyltrimethoxysilan und 0,15 Gewichtsteile Zinkacetylacetonat zugegeben. Sobald der Silanolgehalt <30ppm beträgt, wird mit 1,2 Gewichtsteilen 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 8,5 Gewichtsteilen einer pyrogenen Kieselsäure (BET 150 m^2/g) und 0,3 Gewichtsteilen eines Zinnkatalysators, der herge-

10 stellt wird durch Umsetzung von Di-n-butylzinndiacetat und Tetraethoxysilan, eine standfeste RTV-Zubereitung compoundiert. Die Masse wird in einer Dicke von 2 mm auf einer PE-Folie aufgetragen und bei 23°C/50 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Hautbildungszeit beträgt 15 Minuten; die Masse härtet jedoch

15 nicht durch und ergibt kein elastisches Vulkanisat.

Beispiel 3

In einem Planetenmischer werden 500 Gewichtsteile eines silanol-

20 lendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 80000 mPa's, 300 Gewichtsteile eines trimethylsilylendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa's mit 0,1 Gewichtsteilen eines Silans der Formel $\text{CyHN}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ vermischt und 5 Minuten gerührt. Diese Polymermischung wird mit

25 0,07 Gewichtsteilen Cyclohexylisocyanat versetzt und nach 5 Minuten werden 30 Gewichtsteile Ethyltriacetoxysilan zugegeben. Mit 8,5 Gewichtsteilen einer pyrogenen Kieselsäure (BET 150 m^2/g) und 0,01 Gewichtsteilen Dibutylzinndiacetat wird eine standfeste RTV-Zubereitung compoundiert. Die Masse wird in ei-

30 ner Dicke von 2 mm auf einer PE-Folie aufgetragen und bei 23°C/50 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Hautbildungszeit beträgt 10 Minuten, die Masse härtet innerhalb von 24 Stunden durch und ergibt ein elastisches Vulkanisat.

Patentansprüche

1. Organopolysiloxane enthaltend mindestens eine Einheit der Formel

5 $R_2SiO_{2/2}$ (I),

mindestens eine Einheit der Formel

$(R^5O)R_2SiO_{1/2}$ (II)

sowie mindestens eine Einheit der Formel

$(R^1R^2N-CR^{10}_2-)RSiO_{2/2}$ (III),

10 wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, R' , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 und R^9 jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und eine für R angegebene Bedeu-

15 tung haben,

R^1 und R^{10} jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoffatom bedeuten oder eine für R angegebene Bedeutung haben,

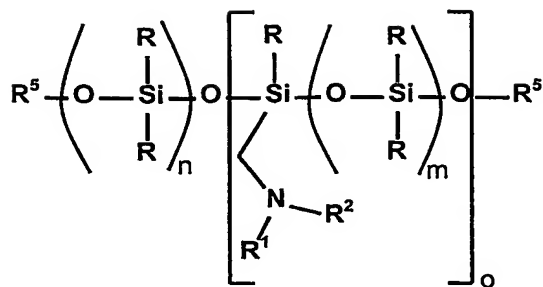
R^2 einen Rest $-C(=O)-NH-R^3$ oder einen Rest $-C(=O)(OR^4)$ bedeutet,

20 R^5 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen Rest $-(R'_2Si-R^6-)_ySi(OX)_aR^{7}_{3-a}$ bedeutet,

X die Bedeutung von $-C(=O)-R^8$, $-N=CR^9_2$ oder eine für Rest R angegebene Bedeutung hat,

R^6 gleich oder verschieden sein kann und einen zweiwertigen, 25 gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, a gleich 1, 2 oder 3 ist und y 0 oder 1 ist.

2. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 30 dass es sich um solche der Formel (IV)



handelt, wobei

R, R¹, R² und R⁵ die in Anspruch 1 dafür angegebenen Bedeutungen haben,

5 o ≥ 1 ist,

m ≥ 1 ist und

n ≥ 1 ist,

mit der Maßgabe, dass

die einzelnen Einheiten beliebig im Molekül verteilt sein können.

3. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Werte für m, n und o in Formel (IV) so gewählt sind, dass die Viskosität der Organopolysiloxane zwischen 5 000 und
15 1 000 000 mPa's liegt, bezogen auf 20°C.

4. Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt
20 mit Hydroxygruppen terminierte Organopolysiloxane mit Silanen der Formel



25 und/oder deren Teilhydrolysaten, wobei R und R¹ eine der oben genannten Bedeutungen haben und R¹¹ gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat, umgesetzt werden,

die Aminogruppen des in der ersten Stufe erhaltenen Umsetzungsproduktes mit Verbindungen, ausgewählt aus Isocyanaten, reaktiven Isocyanatderivaten und reaktiven Carbonsäurederivaten, zu Harnstoffgruppen oder Carbamatgruppen umgewandelt werden und

5 gegebenenfalls in einem dritten Schritt

die im zweiten Schritt erhaltenen Organopolysiloxane mit Silanen der Formel $\text{Si}(\text{OX})_a \cdot \text{R}^7_{4-a}$ (VI) endblockiert werden, wobei X und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben und a' 2, 3 oder 4 ist. .

10

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Schritt die Aminogruppen des in der ersten Stufe erhaltenen Umsetzungsproduktes mit Isocyanaten zu Harnstoffgruppen umgewandelt werden.

15

6. Durch Kondensationsreaktion vernetzbare Massen, dadurch gekennzeichnet, dass sie Organopolysiloxane gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 oder hergestellt nach Anspruch 4 oder 5 enthalten.

20

7. Vernetzbare Massen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um solche handelt, die

(A) erfindungsgemäße Organopolysiloxane,

(B) 0,01 bis 5 Gewichtsteile, bezogen auf (A), Silane mit mindestens drei Alkoxyresten und/oder deren Teilhydrolysate,

25

(C) 0,01 bis 3 Gewichtsteile, bezogen auf (A), Kondensationskatalysatoren und

(D) 0,5 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf (A), Füllstoff enthalten.

30

8. Formkörper, hergestellt durch Vernetzung der Massen gemäß Anspruch 6 oder 7.

Zusammenfassung

Organopolysiloxane und deren Einsatz in bei Raumtemperatur vernetzbaren Massen

5

Organopolysiloxane enthaltend mindestens eine Einheit der Formel



mindestens eine Einheit der Formel



sowie mindestens eine Einheit der Formel



wobei

die Reste und Indices die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung

15 haben,

deren Herstellung sowie deren Einsatz in bei Raumtemperatur vernetzbaren Massen, insbesondere solchen, die unter Abspaltung von Alkoholen vernetzen.

20